

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 11-269652  
 (43) Date of publication of application : 05.10.1999

(51) Int. Cl. C23C 16/44  
 C23C 16/40  
 C23C 18/08  
 H01L 21/203  
 H01L 21/31

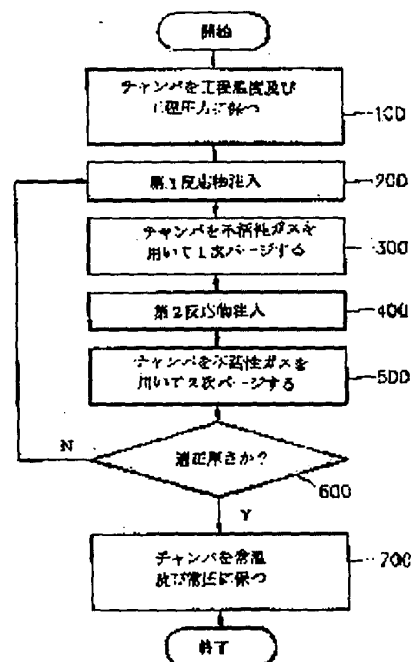
(21) Application number : 10-176197 (71) Applicant : SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD  
 (22) Date of filing : 23.06.1998 (72) Inventor : RI SOMIN  
 KIN EIKAN  
 PARK CHANG-SOO

(30) Priority  
 Priority number : 98 9808641 Priority date : 14.03.1998 Priority country : KR

## (54) PRODUCTION OF THIN FILM

## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin film producing method by an atomic layer vapor deposition method.  
 SOLUTION: This method comprises a stage 100 in which the temp. and pressure in a chamber loaded with a substrate are held to prescribed ones, a stage 200 in which a primary reactant is poured into the chamber and is chemically adsorbed on the substrate, a stage 300 in which the chamber contg. the substrate in which chemically adsorbed primary reactant has been formed is primarily purged with an inert gas, and the physically adsorbed primary reactant is left on the chemically adsorbed primary reactant, a stage 400 in which a secondary reactant is poured into the chamber contg. the substrate in which the chemically adsorbed and physically adsorbed primary reactant has been formed and is reacted therewith to form a thin film and a stage 500 in which the chamber in which the thin film has been formed is secondarily purged with an inert gas.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-269652

(43) 公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 2 3 C 16/44		C 2 3 C 16/44	A
16/40		16/40	
18/08		18/08	
H 0 1 L 21/203		H 0 1 L 21/203	M
21/31		21/31	D
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-176197

(22) 出願日 平成10年(1998)6月23日

(31) 優先権主張番号 9 8 P 8 6 4 1

(32) 優先日 1998年3月14日

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅羅洞416

(72) 発明者 李 相 ▲みん▼

大韓民国ソウル特別市江南区新沙洞524-28番地

(72) 発明者 金 榮 寛

大韓民国京畿道城南市盆唐區香▲けん▼洞87番地 韓信アパート112棟1501號

(72) 発明者 朴 昌 洙

大韓民国京畿道水原市八達區仁溪洞366番地 三星アパート101棟410號

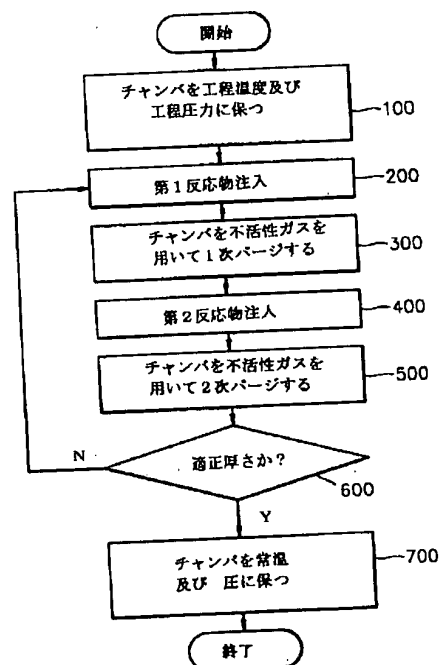
(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外3名)

(54) 【発明の名称】 薄膜製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 原子層蒸着法による薄膜製造方法。

【解決手段】 基板がローディングされたチャンバ1を所定の温度と圧力に保つ段階100と、チャンバ1に第1反応物を注入し、基板上に化学吸着させる段階200と、化学吸着した第1反応物が形成された基板3を含むチャンバに不活性ガスで1次パージして化学吸着した第1反応物上に物理吸着した第1反応物を残す段階300と、化学吸着及び物理吸着した第1反応物11が形成された基板を含むチャンバに第2反応物を注入及び反応させ薄膜を形成する段階400と、薄膜が形成されたチャンバに不活性ガスで2次パージする段階500を含む、薄膜製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板がローディングされたチャンバを所定の温度と圧力に保つ段階と、

前記チャンバに第1反応物を注入し、前記基板上に化学吸着させる段階と、

前記化学吸着した第1反応物が形成された基板を含むチャンバに不活性ガスで1次パージして前記化学吸着した第1反応物上に物理吸着した第1反応物を残す段階と、前記化学吸着及び物理吸着した第1反応物が形成された基板を含むチャンバに第2反応物を注入及び反応させ薄膜を形成する段階と、

前記薄膜が形成されたチャンバに不活性ガスで2次パージする段階を含むことを特徴とする薄膜製造方法。

【請求項2】 前記基板上に第1反応物を化学吸着させる段階、前記化学吸着した第1反応物と前記化学吸着した第1反応物上に物理吸着した第1反応物を残す段階、第1反応物と第2反応物を反応させ、薄膜を形成する段階及び前記薄膜が形成されたチャンバに不活性ガスを2次パージする段階を順次反復遂行することを特徴とする請求項1に記載の薄膜製造方法。

【請求項3】 前記薄膜は酸化アルミニウム膜であることを特徴とする請求項1に記載の薄膜製造方法。

【請求項4】 第1反応物及び第2反応物は各々トリメチルアルミニウム ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) 及び水蒸気 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) であることを特徴とする請求項3に記載の薄膜製造方法。

【請求項5】 前記第1反応物及び第2反応物は1 m秒～10秒間供給することを特徴とする請求項1に記載の薄膜製造方法。

【請求項6】 前記チャンバの温度は200～400℃であることを特徴とする請求項1に記載の薄膜製造方法。

【請求項7】 前記チャンバの圧力は1～10、000 m Torrであることを特徴とする請求項1に記載の薄膜製造方法。

【請求項8】 前記1次パージ及び2次パージは0、1～100秒間パージすることを特徴とする請求項1に記載の薄膜製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は薄膜製造方法に係り、特に原子層蒸着法 (Atomic Layer Deposition: 以下、"ALD法"と呼ぶ。) による薄膜製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般的に、薄膜は半導体素子の誘電体、液晶表示素子の透明な導電体及び電子発光薄膜表示素子 (electroluminescent thin film display) の保護層等として多様に使用される。前記薄膜は吸着法、化学気相吸着法 (chemical vapor deposition) およびALD法

等により形成される。

【0003】 この中で、前記ALD法は表面調節工程であって、2次元的な層間蒸着を用いる。このようなALD法は吸着が常に表面運動領域 (surface kinetic regime) で成り立つので、非常に優秀な段差被覆性 (step coverage) を有する。更に、熱分解 (pyrolysis) では各反応物の周期的な供給を通じる化学的な置換で反応物を分解するので、膜密度が高くて正確な化学量論的な (stoichiometry) 膜が得られる。併せて、化学吸着 (chemisorption) のみを利用して層間成長が出来るために優秀な均一度と微細な膜厚さ調節が可能である。また、工程中発生する化学的な置換による副産物は常に気体なので除去し易く、チャンバの洗浄が容易であり、温度のみが工程変数なので工程調節と維持とが容易である。

【0004】 しかし、従来のALD法は一つのウェーハ方法で使用する時、スループット (throughput) が非常に低くて、工程自体が反応物に大きく依存するため、既に開発されている物質以外の新物質を開発するとき、相当制限される。

【0005】 特に、前記従来のALD法は純粋に化学吸着だけを用いて吸着させる場合に、一つのサイクル当たりの成長厚さ (成長速度) が理論的に可能な膜の厚さ (結晶構造上の最密充填面間の距離、例えば酸化膜の場合は酸素の最密充填面と酸素との最密充填面間の距離) に及ばなくて、膜質の特性が低くなる問題点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、一つのサイクル当たりの成長厚さを理論的な厚さ (結晶構造上の最密充填面の周期的な距離) に近接させることにより、膜質の特性を改善できる薄膜製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 前記技術的な課題を達成するために、本発明の薄膜製造方法は、基板がローディングされたチャンバを所定の温度と圧力に保った後、前記チャンバに第1反応物を注入して前記基板上に化学吸着させる段階を含む。そして、前記化学吸着した第1反応物が形成された基板を含むチャンバに不活性ガスで1次パージして前記化学吸着した第1反応物上に物理吸着した第1反応物を残す。前記化学吸着及び物理吸着した第1反応物が形成された基板を含むチャンバに第2反応物を注入及び反応させ薄膜を形成する。前記薄膜が形成されたチャンバに不活性ガスで2次パージする。

【0008】 前記基板上に第1反応物を化学吸着させる段階から前記チャンバに不活性ガスを2次パージする段階を順次反復遂行して所望の薄膜厚さが得られる。前記薄膜としては酸化アルミニウム膜が挙げられ、この際、第1反応物及び第2反応物は各々トリメチルアルミニウム ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) 及び水蒸気 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) を利用することが好ましい。前記第1反応物及び第2反応物は1

m秒～10秒間供給して、前記チャンバの温度は200～400℃に保ち、前記チャンバの圧力は1～10、000mTorrに保つことが好ましい。前記1次パージ及び2次パージは0、1～100秒間パージすることが好ましい。

【0009】本発明の薄膜製造方法によると、基板上に形成されるサイクル当たり薄膜の成長厚さを結晶構造上の最密充填面の周期的な距離に一致させることにより、薄膜の特性を向上させ得る。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、添付図面に基づき本発明を詳細に説明する。

【0011】図1は本発明の薄膜製造に利用された薄膜製造装置を説明するために示す概略図で、図2は本発明の薄膜製造方法を説明するために示す流れ図である。

【0012】先ず、チャンバ1に基板3、例えばウェーハをローディングした後、ヒーター5及びポンプ7を用いてチャンバ1を200～400℃の温度と1～10、000mTorrの圧力を維持する(ステップ100)。前記200～400℃の温度と1～10、000mTorrの圧力は後続の薄膜製造工程で保ち続ける工程温度と工程圧力である。続いて、前記200～400℃の工程温度と1～10、000mTorr工程圧力を維持した状態でチャンバ1にバルブ9aを選択的に作動させ、第1反応物11、例えばトリメチルアルミニウム( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ )をガスライン13a及びシャワーヘッド15を通じて、前記基板3の表面を十分に覆いうる時間、例えば1m秒～10秒間をガスバブリング方式で注入する(ステップ200)。この際、基板3上に原子サイズ程度で化学吸着した第1反応物と前記化学吸着した第1反応物上に物理吸着した第1反応物が形成される。

【0013】次に、前記200～400℃の工程温度と1～10、000mTorrの工程圧力を維持した状態でチャンバ1に選択的にバルブ9aを作動させ、ガスソース16を通じて不活性ガス、例えばアルゴンを所望のサイクル当たりの成長厚さが得られる時間、例えば0、1～100秒間1次パージする(ステップ300)。ここで、本発明は前記第1反応物の注入時間及び不活性ガスのパージ時間を調節して化学吸着している第1反応物だけではなく、前記化学吸着した第1反応物上に物理吸着している反応物も一定に基板3上に残して後続工程で理想的なサイクル当たりの成長厚さが得られる。

【0014】この後、前記200～400℃の工程温度と1～10、000mTorrの工程圧力を維持した状態でチャンバ1に選択的にバルブ9bを作動させて第2反応物17、例えば水蒸気をガスライン13b及びシャワーヘッド15を通じて前記化学吸着した第1反応物と物理吸着した第1反応物が形成されたウェーハの表面を

十分に覆い得る時間、例えば1m秒～10秒間ガスバブリング方式を利用して注入する(ステップ400)。この際、前記第1反応物と第2反応物は反応して基板3上に薄膜、例えば酸化アルミニウム膜が形成される。

【0015】続けて、前記200～400℃の工程温度と1～10、000mTorrの工程圧力を維持した状態でチャンバ1にバルブ9bを選択的に作動させ、ガスソース16を通じて不活性ガス、例えばアルゴンガスを所望のサイクル当たりの成長厚さが得られる時間、例えば0、1～100秒間2次パージすることにより、薄膜を形成する一つのサイクルを完了する(ステップ500)。ここで、本発明は前記第2反応物の注入時間及び不活性ガスのパージ時間を調節して化学吸着している第2反応物だけではなく、物理吸着している第2反応物も一定に基板3上に残して継続される後続工程で理想的なサイクル当たりの成長厚さが得られる。

【0016】この後、前記のような原子サイズ程度の厚さの薄膜を形成する段階、即ち第1反応物注入から2次パージする段階までを周期的に反復遂行して、適正厚さ、例えば10Å乃至1000Å程度の薄膜が形成されたのかを確認する(ステップ600)。適正厚さになると、前記サイクルを反復せずにチャンバの工程温度と工程圧力を常温及び常圧に保つことにより、薄膜製造過程を完了する(ステップ700)。

【0017】結果的に、本発明の薄膜製造方法はチャンバ温度と圧力を工程温度と工程圧力に一定に保った状態で第1反応物注入、1次パージ、第2反応物注入及び2次パージをサイクルで反復して遂行する。この際、前記第1反応物及び第2反応物の注入時間及び不活性ガスのパージ時間を調節して一つのサイクル当たりの成長厚さを理論的な厚さ、即ち結晶構造上の最密充填面の周期的な距離に近接するように形成できる。

【0018】ここで、本発明の薄膜製造方法を用いて製造されたアルミニウム酸化膜を例に挙げて本発明を詳細に説明する。

【0019】図3は本発明及び従来技術の薄膜製造方法により製造されたアルミニウム酸化膜のサイクル当たりの成長厚さを示すグラフで、図4は本発明及び従来方法により製造されたアルミニウム酸化膜のサイクル当たりの成長厚さに従う屈折率を図示するグラフである。

【0020】具体的に、従来のALD法で蒸着されたアルミニウム酸化膜のサイクル当たりの成長厚さ(成長速度)は図3の参照符号" a" に示すように1.1Åで、これによる屈折率は図4に示すように1.65である。つまり、ALD法の基本特性である化学吸着と化学置換を用いた薄膜蒸着速度がサイクル当たり1.1Å以下でのみ成ることを意味する。

【0021】これに比べて、本発明の方法により吸着したアルミニウム酸化膜のサイクル当たりの成長厚さは図3の参照符号" b" に示すように1.91Åで、これに

従う屈折率は図4に示すように1.694でバルク状態のアルミニウム酸化膜に近い値を表している。

【0022】また、本発明者らはサイクル当たりの成長厚さが0.5Åの場合、薄膜は優秀なステップカバレッジと均一な表面を表しているが、薄膜の屈折率は1.62程度であることを確認した。かつ、サイクル当たりの成長厚さが10Å程度で大きければ、蒸気相での反応により薄膜の表面がとて粗くなり、膜の残留不純物が増える。結果的に、本発明の薄膜製造方法により形成された薄膜はサイクル当たりの成長厚さが一定で、段差被覆性が優れているだけではなく、バルク状態のアルミニウム酸化膜の屈折率と密度に近い物性を有する。

【0023】図5は本発明の薄膜製造方法により形成された薄膜の蝕刻速度を説明するために示すグラフである。

【0024】具体的に、本発明者らが実験した結果、薄膜の蒸着速度がサイクル当たり10Åの場合の蝕刻速度は2500Å/分以上であり、サイクル当たり0.5Åの場合は蝕刻速度が1200Å/分であった。反面、本発明により製造された薄膜の蒸着速度(成長速度)がサイクル当たり1.91Åである場合は500Å/分だったことを確認した。これは、ただ化学吸着により表面調節する工程が施される場合のサイクル当たり0.5Åの蒸着速度を有する膜は均一度と段差被覆性が優れていても蝕刻速度が大きくて、バルクに比して不良であることを表している。つまり、本発明により製造された薄膜は蝕刻速度が低くて、膜質が優れているだけではなく、90%以上の段差被覆性を有し、均一度が向上する。

【0025】

【発明の効果】前述したように本発明は順次反応物を

流入して薄膜を製造するとき、化学吸着している反応物も一定に残すことにより、理論的に可能なサイクル当たりの膜厚を結晶構造上の最密充填面の周期的な距離と一致させ、膜質の特性を向上させることができる。

【0026】以上、実施例を通じて本発明を具体的に説明したが、本発明はこれに限定されることなく、本発明の技術的思想内で当分野における通常の知識を有した者にとって変形や改良が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の薄膜製造方法に利用された薄膜製造装置の一例を説明するための概略図である。

【図2】本発明の薄膜製造方法の一例を説明するための流れ図である。

【図3】本発明及び従来技術の薄膜製造方法により製造されたアルミニウム酸化膜のサイクル当たりの成長厚さを示すグラフである。

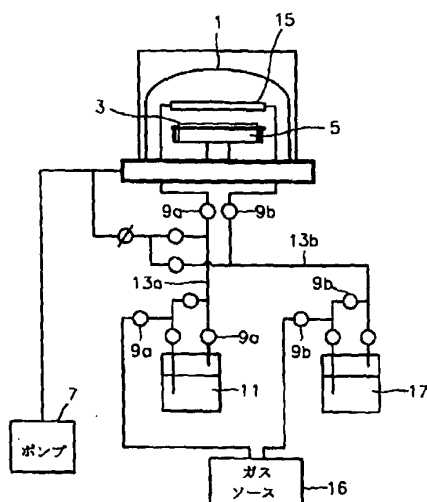
【図4】本発明及び従来方法により製造されたアルミニウム酸化膜のサイクル当たりの成長厚さに従う屈折率を示すグラフである。

【図5】本発明の薄膜製造方法により形成された薄膜の蝕刻速度を説明するためのグラフである。

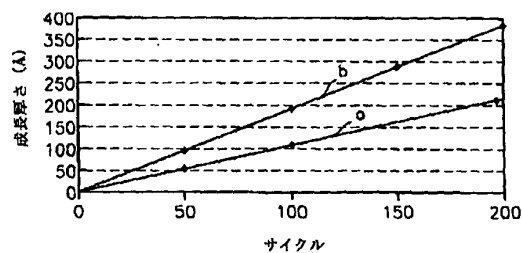
【符号の説明】

- 1…チャンバ
- 3…基板
- 5…ヒーター
- 9…バルブ
- 11…第1反応物
- 13…ガスライン
- 15…シャワーヘッド
- 17…第2反応物

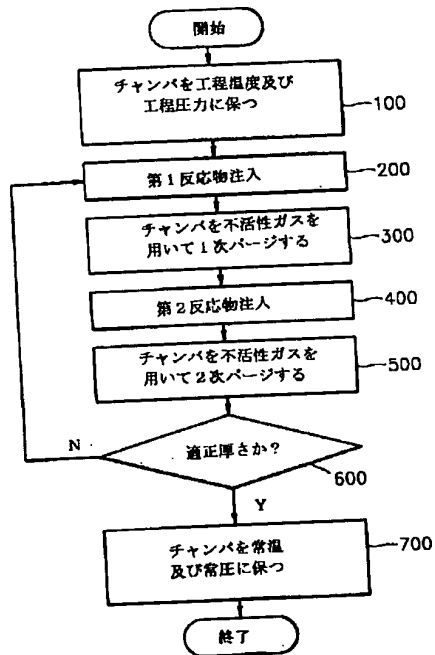
【図1】



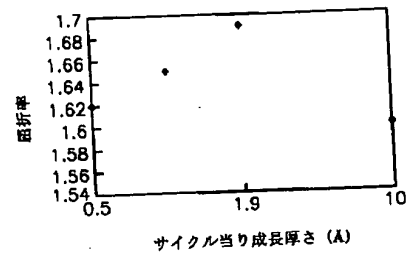
【図3】



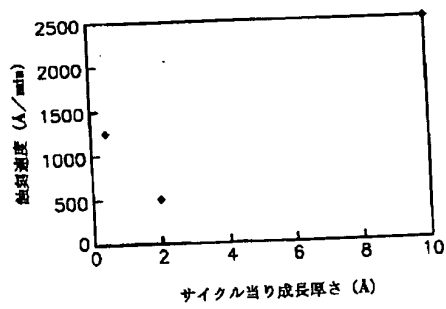
【図2】



【図4】



【図5】



POWERED BY **Dialog****Basic Patent (Number,Kind,Date):** JP 11269652 A2 19991005**Patent Family:**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date
JP 11269652	A2	19991005	JP 98176197	A	19980623 (Basic)
TW 384315	B	20000311	TW 87109982	A	19980622

**Priority Data:**

Patent Number	Kind	Date
KR 988641	A	19980314

**PATENT FAMILY:****Japan (JP)**

Patent (Number,Kind,Date): JP 11269652 A2 19991005

PRODUCTION OF THIN FILM (English)

Patent Assignee: SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD

Author (Inventor): RI SOMIN; KIN EIKAN; PARK CHANG-SOO

Priority (Number,Kind,Date): KR 988641 A 19980314

Applic (Number,Kind,Date): JP 98176197 A 19980623

IPC: \* C23C-016/44; C23C-016/40; C23C-018/08; H01L-021/203; H01L-021/31

CA Abstract No: \* 131(18)250732W; 131(18)250732W

Derwent WPI Acc No: \* C 99-615894; C 99-615894

Language of Document: Japanese

INPADOC/Family and Legal Status

© 2001 European Patent Office. All rights reserved.

Dialog® File Number 345 Accession Number 15525353